

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2678240号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月17日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月1日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

国際記号

特許庁内記号

F I

特許庁表示所

A 6 3 B 37/00

A 6 3 B 37/00

L

請求項の頁10(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-54793

(22) 出願日 平成2年(1990)3月6日

(65) 公開番号 特開平2-268778

(43) 公開日 平成2年(1990)11月2日

(31) 優先権主張番号 3 1 9 6 4 0

(32) 優先日 1989年3月6日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

アクシュネット カンパニー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

02742 ニューベッドフォード ベルヴ

イル アベニュー (番地なし)

(72) 発明者 ボール エム ジェンドルー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

02777 スワンシー スーザン ドライ

ブ 55

(72) 発明者 ラウロ シー カドーニガ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

02748 サウス ダートマス ロック

オダンディー ロード 570

(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

審査官 長井 啓子

(56) 参考文献 特開 昭62-89750 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ニッケルまたはコバルト触媒作用によるポリブタジエンを85phr〜15phrと、40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを15phr〜85phrとの混合物；不飽和カルボン酸の金属塩；およびフリーラジカル開始剤から成るゴルフボール製品。

【請求項2】 40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ニッケルまたはコバルト触媒作用によるポリブタジエンを15phr〜85phr；40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを15phr〜85phr；不飽和カルボン酸の金属塩を25phr〜45phr；過酸化触媒を0.2phr〜2.0phr；および無機充填材を5phr

2

〜25phr含むゴルフボール製品。

【請求項3】 該不飽和カルボン酸の金属塩を、ジアクリル酸亜鉛およびジメタクリル酸亜鉛の中から選択することを特徴とする請求項2記載のゴルフボール製品。

【請求項4】 該過酸化触媒を、1,1-ジ(1-ブチルベルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1-ブチルベルベンゾエート、およびa-aビス(1-ブチルベルオキシ)ジイソプロピレンベンゼンから成るグループより選択することを特徴とする請求項2記載のゴルフボール製品。

【請求項5】 該過酸化触媒が、a-aビス(1-ブチルベルオキシ)ジイソプロピレンベンゼンと1,1-ジ(1-ブチルベルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンとの組み合わせであることを特徴とする請求項2記載のゴルフボール製品。

【請求項6】該無機充填材を、酸化亜鉛、酸化チタン、および硫酸バリウムから成るグループより選択することとを特徴とする請求項2記載のゴルフボール製品。

【請求項7】(a) 40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ニッケルまたはコバルト触媒作用によるポリブタジエンを15phr〜85phr、

(b) 40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを85phr〜15phr、

(c) 不飽和カルボン酸の金属塩を25phr〜45phr、および

(d) 過酸化触媒

から成るゴルフボールの芯。

【請求項8】(a) 40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ニッケルまたはコバルト触媒作用によるポリブタジエンを85phr〜15phrと40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを15phr〜85phrとから成る2種類のポリブタジエンの混合物、

(b) 3〜8個の炭素原子を有する、 $\alpha$ 、 $\beta$ エチレン不飽和カルボン酸の金属塩、および

(c) 過酸化触媒

から成るゴルフボールの芯。

【請求項9】該金属塩が25phr〜45phrの量で存在し、該過酸化触媒が0.2phr〜2.0phrの量で存在することを特徴とする請求項8記載のゴルフボールの芯。

【請求項10】5phr〜25phrの無機充填材をさらに含むことを特徴とする請求項7〜9のいずれか1項記載のゴルフボールの芯。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ゴルフボールに、さらに詳しく述べれば、それぞれムーニー粘度が50 (50ML 1+4 (100°C)) 未満の二種類のポリブタジエンの混合物から成る改良型ゴルフボール製品に関する。

ゴルフボールには、ワンピース、ツーピースおよび巻き付けの三つの構造がある。ワンピースゴルフボールは、中空でない、均質なゴム状材料の固まりであり、ツーピースゴルフボールは、中空でないゴム芯の回りにカバーを成形したものである。巻き付けゴルフボールは、中心のまわりに弾性のある糸を巻き付けて巻き付け芯とし、次いで、その巻き付け芯の回りにカバーを成形して作られる。その中心は中実なゴムの固まりかまたは液体を充填した袋になっている。

ここで使用する用語「ゴルフボール製品」は、単一の、ワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボールの芯またはカバー、あるいは巻き付けゴルフボールの中実な中心またはカバーを意味する。

米国ゴルフ協会 (USGA) は、ゴルフボール自体の規格を含む、ゴルフ競技の規則を定めている。USGA規則に一

致させる義務はなく、事実、USGA規則に反する「ホット」ボールを販売していることを認めている会社もある。ゴルフボールの大メーカーならUSGA規則に反する「ホット」ボールを容易に製造できるであろうが、規則違反をすると、すべてのUSGA競技から締め出されることになるので、名の通ったメーカーはすべてUSGA規則を遵守している。USGAが定めた、ゴルフボール用の三種類の性能試験があり、一つは速度に関し、もう一つはゴルフボールの対称性に関し、第三の試験は全体の距離に関するものである。

速度条件は、一般には最高初期速度と呼ばれ、ゴルフボールが、USGAが認定した装置で測定して、毎秒76.2m (250フィート) の速度を越えてはならないと定められている。この速度には2%の公差がある、即ち最高許容速度は毎秒77.72m (255フィート) である。ほとんどのメーカーが安全係数を見込んでおり、平均最高速度をやや低い値、例えば毎秒76.2〜77.13m (250〜253フィート) の範囲にしてあり、「規則違反」とみなされる危険性を避けている。

1987年7月公布の米国特許第4,683,257号は、二種類のポリブタジエンの混合物をツーピースゴルフボールの芯に使用することを開示しているが、そこではポリブタジエンの一つが70〜100 (ML 1+4 (100°C)) のムーニー粘度を有する。

出願者は、ここに、それぞれ50 (50ML 1+4 (100°C)) 未満のムーニー粘度を持つ二種類のポリブタジエンの混合物から成るゴルフボール製品を開発した。本発明に係わるゴルフボールは、ポリブタジエンの一種類だけから成るゴルフボール、またはポリブタジエンの一種類と天然ゴムから成るゴルフボールに対して、初期速度が約0.32m (1フィート) 向上していることが分かった。

本発明に係わるゴルフボール製品は、ツーピースゴルフボールの芯として特に有用であることが分かった。

本明細書および請求項に使用するムーニー粘度の値は、ASTM D1646-74により求めたが、試験パラメータはL 1+4 (100°C) であった。「L」は大型回転子の使用を意味し («S」は小型回転子を指す)、「1」は、モーター始動前に機械の中で試料を暖めるのに要した。時間を分で表わしたもので、「4」はモーター始動後の、読みを取った時間を分で表わしたもので、「100°C」は試験温度である。

本発明に係わるゴルフボール製品は、それぞれ50未満のムーニー粘度を持つ、二種類のポリブタジエンの混合物、不飽和カルボン酸の金属塩、およびフリーラジカル開始剤から成る。ゴルフボール製品の重量または色を調節するために、無機充填材を加えても良い。

二種類のポリブタジエンのそれぞれのシス-1,4含有量は、40%よりも大きく、好ましくは90%以上である。好ましくは、二種類のポリブタジエンのそれぞれが、35

〜50、より好ましくは40〜45のムーニー粘度を持つ。好ましくは、ポリブタジエンの一方は、ブタジエンモノマーをニッケルまたはコバルト含有触媒で重合させて調製し、もう一方のポリブタジエンは、ランタニド含有触媒の存在下でブタジエンモノマーから重合させる。ブタジエンモノマーからポリブタジエンを調製するために使用するニッケル含有触媒には、例えば、ケイソウ土上に付けたニッケルの様な一成分触媒、ラネーニッケル/四塩化チタンなどの二成分触媒、およびニッケル化合物/有機金属/トリフルオロホウ酸塩エーテレートなどの様な三成分触媒がある。ニッケル化合物の例としては、担体上の還元ニッケル、ラネーニッケル、酸化ニッケル、カルボン酸ニッケル、および有機ニッケル錯塩がある。有機金属の例には、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、およびトリ-n-ヘキシルアルミニウムの様なトリアルキルアルミニウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、および1,4-ブタンジリチウム、などのアルキルリチウム、ジエチル亜鉛およびジブチル亜鉛などのジアルキル亜鉛、等がある。これらの触媒の存在下におけるブタジエンの重合は、一般に、反応器にブタジエンモノマーを、脂肪族、芳香族および脂環式炭化水素溶剤の様な溶剤、およびオクタン酸ニッケルやトリエチルアルミニウムなどの触媒と共に加え、予め決定したムーニー粘度を持つ生成物が得られる様に、反応温度を5°〜60°の範囲内に、反応圧力を1〜数気圧の範囲内に調節し、即ち大気圧から約70気圧にして行なう。

コバルト含有触媒の例としては、コバルト元素およびラネーコバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、リン酸コバルト、フタル酸コバルト、コバルトカルボニル、アセチルアセトン酸コバルト、ジエチルジチオカルバミン酸コバルト、コバルトアニリウム亜硝酸塩、コバルトジニトロシクロライド、等がある。特に、これらのコバルト化合物と、ジアルキルアルミニウムモノクロライド（例えばジエチルアルミニウムモノクロライドおよびジイソブチルアルミニウムモノクロライド）、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、およびトリ-n-ヘキシルアルミニウム）、および塩化アルミニウムとの組み合わせ、またはアルキルアルミニウムセスキクロライド（例えば、エチルアルミニウムセスキクロライド）および塩化アルミニウムとの組み合わせが、シス-1,4結合型重合体の調製に使用するのに適した触媒である。コバルト含有触媒を使用するポリブタジエンの調製方法は、ニッケル含有触媒を使用する方法と似ている。

ランタニド含有触媒としては、ランタニド希土類元素化合物（以後、単にランタニド化合物と呼ぶ）、有機ア

ルミニウム化合物、ルイス塩基および、選択的に、ルイス酸がある。ランタニド化合物には、原子番号57〜71の金属の、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、およびアミドがあるが、ネオジムが好ましいランタニド化合物である。ここで使用する有機アルミニウム化合物は、一般式 $AlR^1R^2R^3$ を持ち、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素および炭素原子数が1〜8個の炭化水素基から選択され、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は同じでも、異なっても良い。

ルイス塩基は、ランタニド化合物を錯体に転換するのに役立つ。アセチルアセトン、ケトン、アルコール等が、この目的に使用できる。

使用するルイス酸には、一般式 $AlX_n$ 、 $R_n$ 、 $n=1, 2, 3$ で表わされ、 $X$ がハロゲンであり、 $R$ が炭化水素基（例えば、1〜約20個の炭素原子を持つ、アルキル、アリール、およびアラルキル基）であり、 $n$ が1, 1.5, 2または3に等しい、アルミニウムハロゲン化物、および四塩化ケイ素、四塩化スズ、および四塩化チタンがある。

ブタジエンをランタニド含有触媒の存在下で重合させる場合、ブタジエン対ランタニド化合物のモル比は、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ 、特に $10^3 \sim 10^4$ の範囲であり、 $AlR^1R^2R^3$ 対ランタニド化合物のモル比は、好ましくは5〜500、特に10〜300である。ルイス塩基対ランタニド化合物の好ましい比は、モル比で少なくとも0.5であり、特に1〜20の範囲である。ルイス酸を使用する場合、そのルイス酸中のハロゲン化物対ランタニド化合物の好ましい比は、モル比で1〜10、特に1.5〜5の範囲である。

ブタジエンの重合では、ランタニド含有触媒は、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン、ベンゼン、等の適当な溶剤に溶かした溶液として、あるいはシリカ、マグネシア、塩化マグネシウムなどの適当な担体上に載せて使用する。

ブタジエンの重合は、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン、ベンゼン、等の溶剤中で行なうか、または溶剤を使用しない塊状重合を行なうこともできる。重合温度は、一般には−30°C〜150°C、好ましくは10°C〜80°Cの範囲である。重合圧力は、他の条件に応じて変えても良い。

本明細書および請求項で使用する用語「ランタニド触媒作用によるポリブタジエン」は、ランタニド含有触媒を使用して、ブタジエンモノマーから調製したポリブタジエンを意味する。用語「VIII族触媒作用によるポリブタジエン」は、ニッケル含有またはコバルト含有触媒を使用して、ブタジエンモノマーから重合したポリブタジエンを意味する。用語「ニッケル触媒作用によるポリブタジエン」は、ニッケル含有触媒を使用してブタジエンモノマーから作ったポリブタジエンを意味する。用語「コバルト触媒作用によるポリブタジエン」は、コバルト含有触媒を使用してブタジエンモノマーから作ったポリブタジエンを意味する。

本発明により製造するゴルフボール製品は、ゴム100部当たり15〜85重量部(phr)の、ムーニー粘度が50未満の、VIII族触媒作用によるポリブタジエン、および85〜15phrの、ムーニー粘度が50未満の、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンから成る。より好ましいのは、75〜25phrの、ムーニー粘度が50未満の、VIII族触媒作用によるポリブタジエン、および25〜75phrの、ムーニー粘度が50未満の、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを使用することである。良好な結果は、50phrの、ムーニー粘度が50未満の、VIII族触媒作用によるポリブタジエン、および50phrの、ムーニー粘度が50未満の、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを使用して得られる。

不飽和カルボン酸は、3〜8個の炭素原子を持つ、 $\alpha$ 、 $\beta$ エチレン不飽和カルボン酸、例えばメタクリル酸、アクリル酸、ケイ皮酸およびクロトン酸で、その中でアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。適当な金属イオンは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、リチウムおよびカドミウムであり、その中でナトリウム、亜鉛およびマグネシウムが好ましい。金属イオンは、好ましくは、カルボン酸の塩の形で導入する。最も好ましい塩は、ジアクリル酸亜鉛およびジメタクリル酸亜鉛である。

本発明に係わるゴルフボール製品では、25〜45phrの不飽和カルボン酸の金属塩を使用する。より好ましくは、27〜35phrの不飽和カルボン酸の金属塩を使用する。良好な結果は、29〜33phrの不飽和カルボン酸の金属塩を使用して得られている。

フリーラジカル開始剤は、過酸化物である。適当な過酸化物には、1,1-ジ(1-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1-ブチルペルベンゾエート、およびa-aビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピレンベンゼンがある。好ましくは、a-aビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピレンベンゼンと1,1-ジ(1-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンとの組み合わせを使用する。1987年9月8日公開の米国特許第4,692,497号には、二重開始剤系が開示されている。この米国特許第4,692,497号の開示をここに参考として含める。

使用するフリーラジカル開始剤の総量は、0.2〜2.0phr、より好ましくは0.5〜1.0phrの間である。良好な結果は、0.5〜0.75phrのフリーラジカル開始剤で得られている。

代表的な無機充填材には、酸化亜鉛、酸化チタン、および硫酸バリウムがあり、5〜25phrの量で使用する。

本発明に係わるゴルフボール製品は、40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を持つ、VII族触媒作用によるポリブタジエンを15〜85phr、40%を

越えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を持つ、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを約15〜85phr、不飽和カルボン酸の金属塩を25〜45phr、過酸化物触媒を0.2〜2.0phr、および無機充填材を5〜25phr含む。

好ましくは、本発明に係わるゴルフボール製品は、40%を超えるシス-1,4含有量および約50未満のムーニー粘度を持つ、VIII族触媒作用によるポリブタジエンを25〜75phr、40%を超えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を持つ、ランタニド触媒作用によるポリブタジエン25〜75phr、3〜8個の炭素原子を持つ、 $\alpha$ 、 $\beta$ エチレン不飽和カルボン酸の金属塩を27〜35phr、過酸化物触媒を0.5〜1.0重量phr、および無機充填材を5〜25phr含む。

最も好ましいのは、90%以上のシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を持つ、VIII族触媒作用によるポリブタジエンを50、90%以上のシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を持つ、ランタニド触媒作用によるポリブタジエンを50phr、不飽和カルボン酸の金属塩を29〜33phr、過酸化物触媒0.5〜0.75phr、および無機充填材を5〜25phr含むゴルフボール製品である。

本発明に係わるゴルフボール製品を形成するには、二種類のポリブタジエン、カルボン酸の金属塩、および無機充填材と一緒に混合する。これらの成分を最初に混合すると、混合物の温度は、ポリブタジエンと金属カルボン酸塩が容易に混合する温度、好ましくは約93.3°C〜約176.7°C(約200°F〜350°F)に上昇する。混合は、この上昇した温度で、良好な分散が得られるまで、一般に約3〜30分間続ける。次いで、混合物の温度を、使用するフリーラジカル開始剤の最高安定温度の下端より下に下げる。それから開始剤を混合物に加え、その混合物を、フリーラジカル開始剤の下方安定温度の最高安定温度より下に抑えながら、約3〜15分間混合する。この材料を厚板に延ばすか、または棒状に押し出し、そこから形成すべきゴルフボール製品よりもやや大きく、重い塊に切断する。これらの塊を、ボールカップ金型またはボールコア金型などのゴルフボール製品の金型の中にいれ、加圧下で高温で硬化させる。約137°C〜171.1°C(280°F〜340°F)の温度を約12〜30分間かけるのが適当であることが分かった。圧力は、加熱および硬化中に金型が開きさえしなければ、十分である。

本発明のこれらの、および他の特徴は、以下に示す実施例によりさらによく理解できる。

#### 実施例1

この実施例により、本発明に係わるゴルフボール製品の製作を説明する。比較用2個、本発明に係わる製品3個の、合計5個のゴルフボールコアを作った。これらのコアの組成および特性を第1表に示す。

第 1 表

成分	比較用(phr)		本発明(phr)		
	1	2	1	2	3
Ⅷ族触媒作用によるポリブタジエン	0	98	15	85	25
ランタニド触媒作用によるポリブタジエン	100	0	85	15	75
ゴム	0	4	0	0	0
不飽和カルボン酸の金属塩	28	28	28	28	28
加工助剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
無機充填材	28	28	28	28	28
過酸化合物	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
物理特性					
PGA圧縮	80	75	87	82	80
コア重量 (g)	35.2	34.9	35.4	35.4	35.2
初期速度 (ft/秒)	251.1	250.7	252.1	251.9	251.2

VIII族触媒作用によるポリブタジエンは、Enichem Co.から入手したEnichem 42であった。Enichem 42は、ムーニー粘度が約42のニッケル触媒作用によるポリブタジエンである。

ランタニド触媒作用によるポリブタジエンは、Shell 20 Co.から入手したShell 1220で、ムーニー粘度が約45であった。

ゴムは、通常の標準マレーシアゴムである天然ゴム、つまりイソプレンの重合体であった。

不飽和カルボン酸の金属塩は、市場で簡単に入手できるジアクリル酸亜鉛であった。

加工助剤は、Elastochemから入手したSR-350であった。SR-350は、トリメタクリル酸トリメチロールプロパンである。

無機充填材は、石灰石、酸化亜鉛、および硫酸バリウム 30 である。各成分の量に関しては、各配合で、5phrの石灰石、14phrの酸化亜鉛、および5phrの硫酸バリウムを使用した。

過酸化合物触媒は、0.1phrのVulcup Rおよび0.43phrのVarox 231XLの組み合わせであった。Vulcup Rは、 $\alpha$ -アビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピレンベンゼンで、Varox 231XLは、1,1-ジ(1-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。

これらのコアは、過酸化合物触媒を除いたすべての成分を一緒に、約7分間、バンバリーミキサー中で、ゴム成分 40 間で良好に分散するまで混合して調製した。混合中に温度が約121.1°C (250°F) に上昇した。次いで、混合

物の温度を、両過酸化合物触媒の最高安定温度より下に下げてから、混合物の温度を触媒の最高安定温度より下に維持しながら、触媒を混合した。次に、混合物をコアよりもやや大きな塊にし、その塊を通常のゴルフボールコア金型の中に入れ、163°C (325°F) で約15分間加熱した。次いで、コアを金型から取り出し、22-24°C (72-75°F) で24時間熟成させた。コア金型は、内径が約3 8.1mm (1.5インチ) であった。熟成期間の後、これらのコアの物理特性を試験した。

得られた速度は、標準USGA試験で得られた速度と同等であった。PGA圧縮比は、市販のPGA圧縮試験機を使って測定した。これらの測定技術の両方ともゴルフボール業界では標準であり、ゴルフボール製造技術に精通した者には公知である。

#### 実施例2

実施例1から得たコア、即ち本発明2および本発明3の回りに、通常のSurlynカバーを成形し、通常のゴルフボール、Acushnet Co.製のPinnacleと一緒に初期速度を試験した。Pinnacleは、中空でないコアにSurlynカバーを付けたツーピースゴルフボールである。これらの試験の結果を、下記の第2表に示す。

#### 第2表

ゴルフボール	初期速度
Pinnacle	251.7
本発明2	252.57
本発明3	252.59